

Rec'd PCT/PTO 17 JUN 2005

PCT/JP 03/16187

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

27.12.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日      2 0 0 2 年 1 2 月 1 7 日  
Date of Application:

出 願 番 号      特 願 2 0 0 2 - 3 6 5 9 5 4  
Application Number:  
[ST. 10/C]:      [J P 2 0 0 2 - 3 6 5 9 5 4]

出 願 人      独立行政法人 科学技術振興機構  
Applicant(s):

REC'D 13 MAY 2004

WIPO

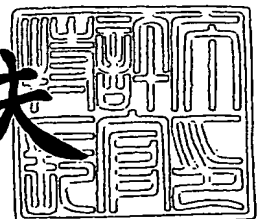
PCT

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2 0 0 4 年   4 月 2 3 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



BEST AVAILABLE COPY

出証番号   出証特 2 0 0 4 - 3 0 0 3 8 3 6

【書類名】 特許願

【整理番号】 NP02488-NT

【提出日】 平成14年12月17日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B01J 31/06  
C07B 41/02

【発明の名称】 高分子固定ホルムアミドとその触媒並びに  
アリル化反応方法

【請求項の数】 6

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区猿楽町 1 - 6 - 6 - 7 0 2

【氏名】 小林 修

【特許出願人】

【識別番号】 396020800

【氏名又は名称】 科学技術振興事業団

【代理人】

【識別番号】 100093230

【弁理士】

【氏名又は名称】 西澤 利夫

【電話番号】 03-5454-7191

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009911

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0013341

【プルーフの要否】 要

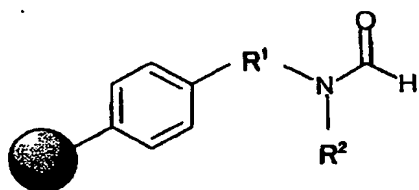
【書類名】 明細書

【発明の名称】 高分子固定ホルムアミドとその触媒並びにアリル化反応方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 次式

【化 1】

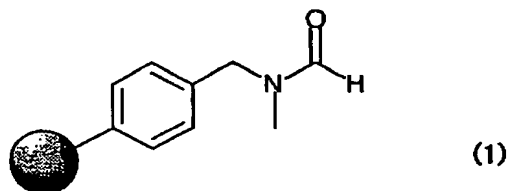


(式中の  $R^1$  は置換基を有していてもよい炭化水素鎖を示し、この炭化水素鎖は環状部を有していてもよいし、異種原子を有していてもよいことを示し、 $R^2$  は、置換基を有していてもよい炭化水素基、もしくは前記  $R^1$  と結合して環を形成する、置換基を有していてもよい炭化水素鎖を示し、式中の黒丸は高分子体を示す)

で表わされることを特徴とする高分子固定ホルムアミド。

【請求項 2】 次式 (1)

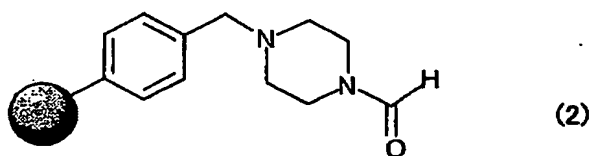
【化 2】



で表わされることを特徴とする請求項 1 の高分子固定ホルムアミド。

【請求項 3】 次式 (2)

【化 3】



で表わされることを特徴とする請求項 1 の高分子固定ホルムアミド。

【請求項 4】 請求項 1 ないし 3 のいずれかの高分子固定ホルムアミドを活性成分とすることを特徴とする反応触媒。

【請求項 5】 請求項 1 ないし 3 のいずれかの高分子固定ホルムアミドの存在下に、アルデヒド化合物をアリルトリハロゲノシランとアリル化反応させて、アリルアルコール化合物を合成することを特徴とするアルデヒド化合物のアリル化反応方法。

【請求項 6】 極性溶媒の存在下に反応させることを特徴とする請求項 5 のアリル化反応方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

この出願の発明は、高分子固定ホルムアミドとその触媒並びにアリル化反応方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来より、金属成分を用いない有機触媒の開発とその使用が、金属成分による自然環境への負荷を低減するとの観点より注目されている。触媒としての金属成分は、排液、排廃物中への混入によってその処分を困難とし、環境への負荷を増大することになるのに対し、有機化合物を触媒として使用する場合にはこのような問題が解消されるからである。

【0003】

しかしながら、一方で、有機化合物触媒の場合には合成反応の生成物よりこれらの有機触媒を分離することが必ずしも容易ではなく、実際の有機合成プロセスにおいてはこの有機触媒の分離は大きな問題になっている。

【0004】

このような状況において、触媒成分としての有機化合物を高分子に固定し、生成物からの分離を容易にすることが考えられている。だが、実際には、高分子固定した有機触媒として有効なものはわずかの例しか知られていない（文献 1）。

【0005】

一方、この出願の発明者らは、アルデヒド化合物とアリルトリハロゲノシラン化合物により、金属触媒を用いることなしに、N, N-ジメチルホルムアミド (DMF) 等のルイス塩基の存在下にアリル化反応させて対応するアリルアルコール化合物を合成する方法を提案している (文献2および3)。この方法は、アリルアルコール化合物の合成に大変に有利な方法である。

#### 【0006】

この方法については、触媒ルイス塩基等については、これらをより効率的に反応生成物より回収することができれば、上記の方法はより实际的に優れた効率性と触媒回収、並びにその再利用性が向上することが期待される。

#### 【0007】

##### 【文献】

- 1 : M. Benaglia, et al., Adv. Synth. Catal., 2002, 344, 533
- 2 : S. Kobayashi, et al., Tetrahedron Lett., 1993, 34, 3453
- 3 : S. Kobayashi, et al., J. Org. Chem., 1994, 59, 6620

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

そこで、この出願の発明は、以上のとおりの事情に鑑みて、金属成分を用いない有機触媒であって、しかも合成反応の生成物からの回収と再利用が極めて容易な新しい有機触媒、あるいはさらには合成中間体等として有用な、高分子固定の有機物と、これを活性成分とする触媒、並びにこれを用いるアルデヒド化合物のアリル化反応方法を提供することを課題としている。

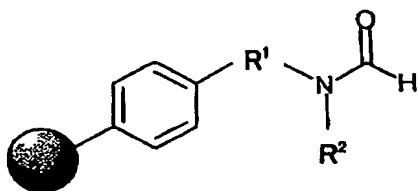
#### 【0009】

##### 【課題を解決するための手段】

この出願の発明は、上記の課題を解決するものとして、第1には、次式

#### 【0010】

## 【化4】



## 【0011】

(式中の  $R^1$  は置換基を有していてもよい炭化水素鎖を示し、この炭化水素鎖は環状部を有していてもよいし、異種原子を有していてもよいことを示し、 $R^2$  は、置換基を有していてもよい炭化水素基、もしくは前記  $R^1$  と結合して環を形成する、置換基を有していてもよい炭化水素鎖を示し、式中の黒丸は高分子体を示す)

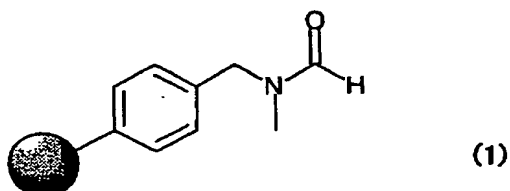
で表わされることを特徴とする高分子固定ホルムアミドを提供する。

## 【0012】

そして、この出願の発明は、第2には、次式(1)

## 【0013】

## 【化5】

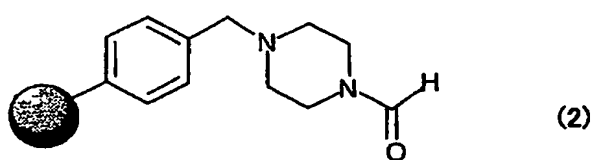


## 【0014】

で表わされることを特徴とする高分子固定ホルムアミドを、第3には、次式(2)

## 【0015】

## 【化6】



## 【0016】

で表わされることを特徴とする高分子固定ホルムアミドを提供する。

## 【0017】

また、この出願の発明は、第4には、以上いずれかの高分子固定ホルムアミドを活性成分とすることを特徴とする反応触媒を提供する。

## 【0018】

第5には、以上のいずれかの高分子固定ホルムアミドの存在下に、アルデヒド化合物をアリルトリハロゲノシランとアリル化反応させて、アリルアルコール化合物を合成することを特徴とするアルデヒド化合物のアリル化反応方法を提供し、第6には、極性溶媒の存在下に反応させることを特徴とするアリル化反応方法を提供する。

## 【0019】

## 【発明の実施の形態】

この出願の発明は上記のとおりの特徴をもつものであるが、以下にその実施の形態について説明する。

## 【0020】

前記の一般式で表わされるこの出願の発明の高分子固定ホルムアミドにおいては、式中の符号 $R^1$ については、置換基を有していてもよい炭化水素鎖を示し、この炭化水素鎖は環状部を有していてもよいし、炭素以外の異種原子を有していてもよい。このような炭化水素鎖としては、アルキレン、アルケニレン等の飽和または不飽和の、直鎖または分枝鎖状のもの、シクロアルキレン等の脂環式あるいはフェニレン等の芳香族系の環状部をもつもの、さらには、窒素や酸素等の異種原子をもつもの等であってよい。

## 【0021】

$R^2$ は、置換基を有していてもよい炭化水素基、もしくは前記の $R^1$ と結合して環を形成してもよい炭化水素鎖を示す。

## 【0022】

そして、以上の $R^1$ および $R^2$ については、その応用、合成等において許容される各種の置換基を有していてもよい。

## 【0023】

また、一般式において示されている黒丸部は、通常の表示として、高分子体を示している。ここでの高分子体は、反応不溶性のものとして、その用途や合成方法を考慮して各種のものから選択されてよく、たとえば入手が容易で市販もされている架橋ポリスチレン系高分子等が例示される。

## 【0024】

この出願の発明の上記の高分子固定ホルムアミドの具体例としては、たとえば、前記の式(1) および式(2) で表わされるものを示すことができる。

## 【0025】

また、この出願の発明の高分子固定ホルムアミドは、たとえばクロルメチル化された高分子体を用意し、このものをホルムアミドもしくはその誘導体と反応させることにより製造することができる。クロルメチル化された高分子体としては、たとえば、架橋ポリスチレンとクロルメチル メチルエーテルを触媒量の  $\text{SnCl}_4$  の存在下に反応させることにより得たもの(たとえばS.Kobayashi, et al., Tetrahedron Lett., 1997, 38, 4251)として、あるいは市販のMerrifield's樹脂等を利用することができる。これらは、クロルメチル基の存在割合が調整されたものとすることができる。

## 【0026】

用意されたクロルメチル化された高分子、たとえば、クロルメチル化された架橋ポリスチレンの場合には、DMF中でNaHの存在下に、N-メチルホルムアミドと反応させることにより99%~定量的収率の範囲という極めて高い収率で前記式(1) で表わされる高分子固定ホルムアミドを得ることができる。同様に、たとえば式(2) で表わされるもの等の各種の高分子固定ホルムアミドを製造することができる。

## 【0027】

この出願の発明の高分子固定ホルムアミドは、たとえばルイス塩基等の触媒として各種の有機合成反応に活用することができ、金属成分を有していない有機触媒として環境への負荷が小さく、また高分子に固定されていることから、合成反応後の生成物からの分離回収、さらには再利用が極めて容易である。また、この



出願の発明の高分子固定ホルムアミドは、触媒あるいは反応促進剤として有用であるだけでなく、このものを合成反応の中間体として利用することもできる。

【0028】

この出願の発明では、以上のとおりの高分子固定ホルムアミドを、アルデヒド化合物のアリル化反応の触媒ないしは反応促進剤として用いる新しい方法も提供される。すなわち、前記のとおり、この出願の発明の高分子固定ホルムアミドの存在下に、アルデヒド化合物をアリルトリハロゲノシラン化合物と反応させ、アリルアルコール化合物を合成する方法である。

【0029】

この反応方法では、一般式（3）

【0030】

【化7】



【0031】

（式中のRは、置換基を有していてもよい炭化水素基もしくは複素環基を示し、炭化水素基に鎖状、環状もしくはその両者の結合のいずれであってもよい）  
で表わされるアルデヒド化合物を、次式（4）

【0032】

【化8】



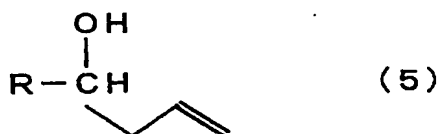
【0033】

（式中のXはハロゲン原子を示す）

で表わされるアリルトリハロゲノシラン化合物と、前記の高分子固定ホルムアミドの存在下に反応させ、次式（5）

【0034】

## 【化9】



## 【0035】

で表わされるアリルアルコール化合物を製造する。

## 【0036】

前記の炭化水素基や複素環基については置換基とともに各種であってよい。たとえば、アルキル基、シクロアルキル基、シクロアルキルアルキル基、フェニル基、フェニルアルキル基、フェニルアルケニル基、トリル基、ナフチル基、ニトロフェニル基、メトキシフェニル基、ビフェニル基、フリル基、ピペリジル基、ピリジル基等の各種のものが例示される。

## 【0037】

反応は、溶媒中、なかでもニトリル類、アミド類、スルホキシド類、アルコール類、ハロゲノ炭化水素類等の極性溶媒中において行うのが好ましい。また、触媒としての高分子固定ホルムアミドの使用量については、特に限定的ではなく、一般的には、反応基質に対して、5モル%以上、さらには比較的高い割合、たとえば50モル%～500モル%程度の範囲で用いることが考慮される。

## 【0038】

反応温度、反応時間、アルデヒド化合物やアリルトリハロゲノシラン化合物の使用割合等についてもそれらの種類によって相違し、適宜に選択してよく、たとえば5℃～30℃で、2時間以上反応させること等が考慮される。雰囲気は、大気中、あるいは不活性ガス雰囲気とすることができる。

## 【0039】

そこで以下に実施例を示し、さらに詳しくこの出願の発明について説明する。もちろん以下の例によって発明が限定されることはない。

## 【0040】

## 【実施例】

## &lt;実施例1&gt;

架橋ポリエスチレンとクロルメチル メチルエーテルとを触媒量の  $\text{SnCl}_4$  の存在下に反応させ、クロルメチル基が  $2.22 \sim 5.11 \text{ mmol/g}$  の範囲で導入結合されたクロルメチル化架橋ポリスチレンを調製した。市販の Morrified's resins の場合のクロルメチル基の結合は、 $0.63 \text{ mmol/g}$  のものと、 $1.20 \text{ mmol/g}$  のものであった。

#### 【0041】

これらのクロルメチル化架橋ポリスチレンを、塩基性の条件下に N-メチルホルムアミドと反応させた。

#### 【0042】

反応は、DMF 溶媒中において  $\text{NaH}$  の存在下に行った。前記式 (1) で表わされる高分子固定ホルムアミド (PS-Formanide 1) を収率 99% で得た。このものの構造は、 $^{13}\text{C}$  Swollen Resin Magic Angle Spinnig (SR-MAS) および IR 分析により確認した。

#### 【0043】

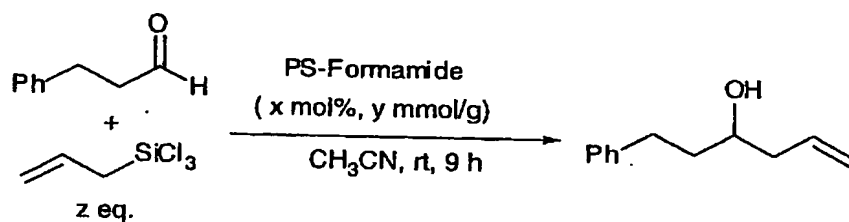
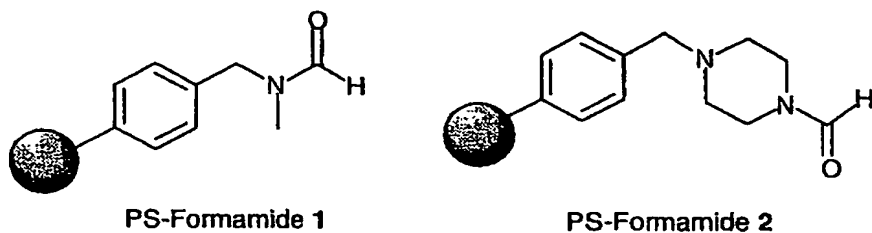
同様に式 (2) で表わされる高分子固定ホルムアミド (PS-Formanide 2) を得た。

#### 【0044】

これらのものを用いて、次式で表わされる反応に従って、アルデヒド化合物のアリル化反応を行った。その結果を表 1 に示した。

#### 【0045】

## 【化10】



## 【0046】

## 【表1】

Optimization of the Reaction Conditions						
Entry	Polymer	x	y	z	Conc. (M)	Yield (%)
1	1	100	0.61	3	0.06	40
2	2	100	0.61	3	0.06	26
3	1	50	0.62	1.5	0.33	43
4	1	50	1.10	1.5	0.33	49
5	1	50	2.12	1.5	0.33	56
6	1	50	3.22	1.5	0.33	58
7	1	50	4.66	1.5	0.33	58
8	1	100	3.22	1.5	0.33	73
9	1	100	3.22	3	0.33	91
10	1	200	3.22	3	0.33	92
11 <sup>a)</sup>	1	10	3.22	3	0.33	54
12	1	10	3.22	3	0.66	79

<sup>a)</sup> For 24 h.

## 【0047】

表示 x および y は、架橋ポリスチレンに導入結合されたホルムアミド誘導基の存在割合と存在量を示している。

## 【0048】

100mol%以上割合のPS-Formamide 1が高い反応収率を与えることが

わかる。

### <実施例 2>

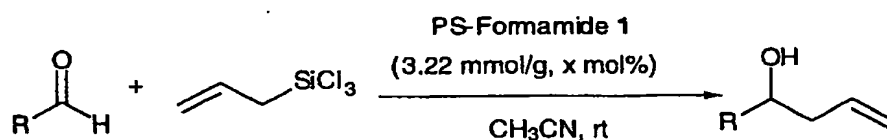
300 mol % の割合のホルムアミド誘導基をもつ PS-Formamide 1 を触媒として、各種のアルデヒド化合物についてアリル化反応を行った。

#### 【0049】

その結果を表 2 に示した

#### 【0050】

【表 2】



Allylation of Aldehydes Using PS-Formamide 1

Entry	R	x (mol%)	Time (h)	Yield (%)
1	PhCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -	100	9	91
2	Ph	200	9	90
3	<i>p</i> -Tol	300	40	87
4	<i>p</i> -NO <sub>2</sub> Ph	300	12	95
5	1-Naphtyl	300	34	92
6	PhCH=CH-	300	12	66

#### 【0051】

### <実施例 3>

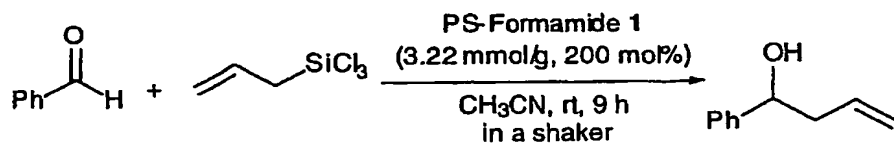
PS-Formamide 1 触媒について再使用性を評価した。その結果を表 3 に示した。

#### 【0052】

この表 3 の結果より、定量的な触媒の回収と、再使用による高い反応収率が得られることが確認された。なお、回収された PS-Formamide 1 触媒は使用前のものと同じであることは<sup>13</sup>C-NMR スペクトルにより確認した。

#### 【0053】

【表 3】



Reuse of PS-Formamide 1			
Run	1st	2nd	3rd
Yield (%) <sup>a)</sup>	90 (90)	86 (85)	86 (43)
Recovery (%)	quant	quant	quant

<sup>a)</sup> The yields obtained by using a magnetic stirrer are given in parentheses

【0054】

## 【発明の効果】

以上詳しく説明したとおり、この出願の発明によって、金属成分を用いない有機触媒であって、しかも合成反応の生成物からの回収と再利用が極めて容易な新しい有機触媒、あるいはさらには合成中間体等として有用な、高分子固定の有機物と、これを活性成分とする触媒、並びにこれを用いる高い反応収率でのアルデヒド化合物のアリル化反応方法が提供される。

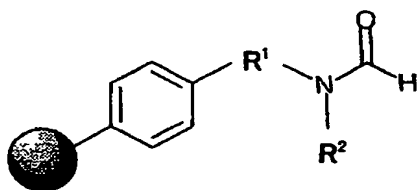
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 金属成分を用いた有機触媒であって、しかも合成反応の生成物からの回収と再利用が極めて容易な新しい有機触媒、あるいはさらには合成中間体等として有用な、高分子固定の有機物と、これを活性成分とする触媒、並びにこれを用いるアルデヒド化合物のアリル化反応方法を提供する。

【解決手段】 次式

【化1】



(式中の $R^1$ は置換基を有していてもよい炭化水素鎖を示し、この炭化水素鎖は環状部を有していてもよいし、異種原子を有していてもよいことを示し、 $R^2$ は、置換基を有していてもよい炭化水素基、もしくは前記 $R^1$ と結合して環を形成する、置換基を有していてもよい炭化水素鎖を示し、式中の黒丸は高分子体を示す)

で表わされることを特徴とする高分子固定ホルムアミドを提供し、これを触媒とする。

【選択図】 なし

【書類名】	出願人名義変更届 (一般承継)
【提出日】	平成15年10月31日
【あて先】	特許庁長官 殿
【事件の表示】	
【出願番号】	特願2002-365954
【承継人】	
【識別番号】	503360115
【住所又は居所】	埼玉県川口市本町四丁目1番8号
【氏名又は名称】	独立行政法人科学技術振興機構
【代表者】	沖村 憲樹
【連絡先】	〒102-8666 東京都千代田区四番町5-3 独立行政法人科学技術振興機構 知的財産戦略室 佐々木吉正 TEL 03-5214-8486 FAX 03-5214-8417
【提出物件の目録】	
【物件名】	権利の承継を証明する書面 1
【援用の表示】	平成15年10月31日付提出の特第許3469156号にかか る一般承継による移転登録申請書に添付のものを援用する。
【物件名】	登記簿謄本 1
【援用の表示】	平成15年10月31日付提出の特第許3469156号にかか る一般承継による移転登録申請書に添付のものを援用する。



特願 2002-365954

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [396020800]

1. 変更年月日	1998年 2月24日
[変更理由]	名称変更
住 所	埼玉県川口市本町4丁目1番8号
氏 名	科学技術振興事業団

特願 2 0 0 2 - 3 6 5 9 5 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 5 0 3 3 6 0 1 1 5 ]

1. 変更年月日  
[変更理由]  
住 所  
氏 名

2 0 0 3 年 1 0 月 1 日  
新規登録  
埼玉県川口市本町 4 丁目 1 番 8 号  
独立行政法人 科学技術振興機構